

(19)日本国特許 (JP) (12)公開特許公報 (A) (11)特許出願番号  
特開平5-339490  
(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(81)Int.Cl.	特許記号	庁内登録番号	F I	特許表示箇所
C08L 71/02	LQZ	9167-4J		
C08K 1/58	LQC	9167-4J		

審査請求 出願後 優先権の主張 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-172011	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)8月8日	(72)発明者	堀江 健彦 神奈川県横浜市神奈川区栄町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(73)発明者	山本 健司 神奈川県横浜市神奈川区栄町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)発明者	小沢 啓幸 神奈川県横浜市神奈川区栄町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(70)代理人	弁護士 奥本 健治

(84)【発明の名称】 硬化性の組成物

(57)【要約】

【構成】1価アミンにアクリル酸ノボラクトン共重合体の存在下プロピレンオキシドを付加して得られた平均分子量1500~3000、 $M_w/M_n$ が1.5以下のポリエーテルモノール30重量部、両末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量が17000のポリオキシプロピレン炭素数100重量部、及び顔料等を配合し硬化性組成物を製造した。  
【効果】作業性、貯蔵安定性、耐水性に優れ、硬化遅延が少ない。

PAT-NO: JP405339490A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05339490 A  
TITLE: CURABLE COMPOSITION  
PUBN-DATE: December 21, 1993

#### INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HIGUCHI, TOSHIHIKO  
YAMAMOTO, HIROTSUGU  
OZAWA, SHIGEYUKI

#### ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
ASAHI GLASS CO LTD N/A

APPL-NO: JP04172011

APPL-DATE: June 5, 1992

INT-CL (IPC): C08L071/02, C08L071/02, C08K005/56

#### ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain a curable composition having excellent stain resistance and thixotropic properties free from curing retardation by blending a polyoxyalkylene-based polymer containing a reactive silyl group in the molecule with a polyether monool having a specific molecular-weight distribution as a plasticizer.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. silyl group-containing polyoxyalkylene-based polymer containing at least one reactive silyl group in the molecule is blended with 1-150 pts.wt. polyether monool having 1,000-4,000 average molecular weight and the ratio of weight-average molecular weight/number-average molecular weight ( $M_w/M_n$ ) of <math>\leq 1.5</math> obtained by subjecting propylene oxide, etc., to ring opening polymerization by using n-butanol, etc., as an initiator and a complex metal cyanide complex catalyst such as zinc hexacyanocobaltate as a plasticizer and optionally additives such as reinforcing agent, filler and thixotropic agent to give the objective curable

(10)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339490

(68)公開日 平成5年(1993)12月21日

(61)Int.Cl.	発明の名称	発明の分野	F I	特許請求の範囲
C 0 8 L 71/02	L Q E	8167-4 J		
C 0 8 X 5/23	L Q C	9167-4 J		

審査請求 出願日 優先権の主張 (全 0 頁)

(21)出願番号 特願平4-172011

(71)出願人 000000044

加藤子株式会社

(22)出願日 平成4年(1992)8月8日

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 加藤子株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(64)発明の名称 硬化性の組成物

(57)要約

【組成】1部重量比にエポキシ樹脂/コポリマー組成物の存在下プロピレンオキサイドを付加して得られた平均分子量1500~3000、 $M_w/M_n$ が1.5以下のポリエーテルモノオール30重量部、両末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量が17000のポリオキシプロピレン系重合体100重量部、及び添加剤を配合し硬化性組成物を製造した。

【効果】作業性、耐汚染性、耐水性に優れ、硬化速度が早い。

TITLE: CURABLE COMPOSITION

PUBN-DATE: December 21, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIGUCHI, TOSHIHIKO  
YAMAMOTO, HIROTSUGU  
OZAWA, SHIGEKYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI GLASS CO LTD

N/A

APPL-NO: JP04172011

APPL-DATE: June 5, 1992

INT-CL (IPC): C08L071/02, C08L071/02, C08K005/56

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain a curable composition having excellent stain resistance and thixotropic properties free from curing retardation by blending a polyoxyalkylene-based polymer containing a reactive silyl group in the molecule with a polyether monool having a specific molecular-weight distribution as a plasticizer.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. silyl group-containing polyoxyalkylene-based polymer containing at least one reactive silyl group in the molecule is blended with 1-150 pts.wt. polyether monool having 1,000-4,000 average molecular weight and the ratio of weight-average molecular weight/number-average molecular weight ( $M_w/M_n$ ) of <math>1.5</math> obtained by subjecting propylene oxide, etc., to ring opening polymerization by using n-butanol, etc., as an initiator and a complex metal cyanide complex catalyst such as zinc hexacyanocobaltate as a plasticizer and optionally additives such as reinforcing agent, filler and thixotropic agent to give the objective curable composition having excellent workability, stain resistance and thixotropic properties.

COPYRIGHT: (C)1993 JPO&amp;Japio

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has the especially excellent resistance to contamination about the hardenability constituent by which reforming was carried out, and is excellent in workability and a thioxotropy, and relates to a hardenability constituent with little hardening delay.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the polyoxyalkylene series polymer which has at least one reactant silyl radical in intramolecular is used together with a plasticizer in many cases, although a hardened material employs efficiently the description of having rubber elasticity and is used for the application of a covering constituent, a seal constituent, etc.

[0003] However, when a low-molecular plasticizer like the dioctyl phthalate (DOP) usually used is used, the shift to the front face of a plasticizer is not avoided, but there is a problem that contamination occurs on a hardened material front face or a coating front face. In order to improve these faults, the approach of using a polyether compound as a polymer plasticizer is proposed (refer to JP,1-279958,A).

[0004] Although a polyether compound has the outstanding resistance to contamination, and is excellent also in compatibility with a silyl radical content polyoxyalkylene series polymer and its plasticizing efficiency is also high, since the hydroxyl group of an end may react with the reactant silyl radical in a silyl radical content polyoxyalkylene series polymer, problems, such as thickening and hardening delay, are produced depending on a presentation, and there is a problem practically. This is remarkable especially in 1 liquid constituent with which a curing catalyst lives together.

[0005] Although it is also possible to change the hydroxyl group of an end into ether linkage, a urethane bond, an ester bond, carbonate association, etc. in order to solve these problems, it becomes complicated on a process in this case, and there is an economy top problem practically again. Moreover, reactivity with the reactant silyl radical under catalyst existence becomes high depending on a functional group and is not more desirable than a hydroxyl group. This inclination is remarkable in an aliphatic series ester bond.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons have the resistance to contamination which was excellent, without closing the hydroxyl group of an end by having specific molecular weight and using the small polyether mono-ol of Mw/Mn as a plasticizer as a result of inquiring wholeheartedly, it found out that the hardenability constituent hardening delay excelled [ constituent ] in workability and a thioxotropy few could be offered cheaply, and this invention was reached.

[0007] That is, it is the hardenability constituent characterized by this invention carrying out 1-150 weight section content of the polyether mono-ol whose molecular weight is less than [ 1000 or more ] 4000 as a plasticizer and, whose weight average molecular weight / number average molecular weight (it considers as Mw/Mn hereafter) are 1.5 or less to the silyl radical content polyoxyalkylene series polymer which contains at least one reactant silyl radical in intramolecular, and its 100 weight section.

[0008] In this invention, the molecular weight of the polyether mono-ol used as a plasticizer is in or

more 1000 less than 4000 range, and Mw/Mn is 1.5 or less. By using such polyether mono-oar, it has the resistance to contamination which was excellent for the first time, and it becomes possible to obtain cheaply the hardenability constituent hardening delay excelled [ constituent ] in workability and a thioxotropy few.

[0009] When molecular weight is less than 1000, resistance to contamination is not enough and hardening delay also becomes remarkable. When molecular weight is 4000 or more, a thioxotropy is not enough, viscosity becomes high again, and workability worsens.

[0010] Moreover, hardening delay also becomes large while resistance to contamination falls, since the content of a low molecular weight constituent increases when Mw/Mn exceeds 1.5. It is thought that this cause will be because the reactivity of the end hydroxyl group of a low molecular weight constituent and the reactant silyl radical in a polyoxyalkylene series polymer is high although it is not clear.

[0011] The polyether mono-oar used by this invention is obtained under existence of a univalent active hydrogen content compound by performing ring opening polymerization of with a carbon numbers of three or more monoepoxide, using metallic compounds other than alkali catalysts, such as ferric chloride, dialkyl zinc, and a compound metalocyanide complex, and porphyrin complexes, such as alkali metal, as a catalyst for monoepoxide ring opening polymerization.

[0012] Especially as a catalyst for monoepoxide ring opening polymerization, a compound metalocyanide complex is desirable. A compound metalocyanide complex has very especially little generation of partial saturation mono-oar, and it excels as a catalyst for manufacturing the polyoxyalkylene compound of the amount of macromolecules. This catalyst is indicated by the following United States Patent specification well-known. 3278457, 3278458, 3278459, 3427256, 3427334, 3427335, 3829505, 3941849.

[0013] It is thought that a compound metalocyanide complex has the structure of the following general formula (1) as shown in said well-known example.

[0014]

$M1a[M2x(CN)y]b cRd(H_2O) \dots (1)$

However, M1 Zn (II), Fe (II), and Fe (III), Co (II), nickel (II), aluminum (III), Sr (II), Mn (II), Cr (III), Cu (II), Sn (II), Pb (II), Mo (IV), It is Mo (VI), W (IV), W (VI), etc., and is M2. Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), nickel (II), V (IV), and V (V) etc. -- it is -- R is an organic ligand, a, bx, and y are positive integers which change with a metaled valence and the metaled coordination number, and c and d are positive numbers which change with the coordination number to a metal.

[0015] Although aliphatic series alkylene oxide, such as propylene oxide, 1, 2-butylene oxide, 2, 3-butylene oxide, and epichlorohydrin, aromatic series alkylene oxide like styrene oxide, etc. can be mentioned as with a carbon numbers of three or more monoepoxide used by this invention, aliphatic series alkylene oxide is desirable and especially propylene oxide is desirable. Moreover, a small amount of ethyleneoxide can also be used with this.

[0016] As a univalent active hydrogen content compound used as an initiator by this invention, partial saturation radical content univalent active hydrogen content compounds, such as monohydric alcohol, a univalent phenol, a univalent carboxylic acid, unsaturated alcohol, a partial saturation phenol, and unsaturated carboxylic acid, etc. can use.

[0017] The silyl radical content polyoxyalkylene series polymer which contains at least one reactant silyl radical in the intramolecular in this invention is a polymer with which it has one or more reactant silyl radicals among 1 molecule, and a principal chain consists of a polyoxyalkylene series polymer chain substantially.

[0018] For example, it is the polymer proposed by JP,3-43449,A, JP,3-47825,A, JP,3-72527,A, JP,3-79627,A, JP,46-30711,B, JP,45-36319,B, JP,46-17553,B, etc., and what a principal chain frame essentially becomes from a polyoxyalkylene series polymer is desirable. The process of such a polymer is illustrated in the above-mentioned reference.

[0019] Like a silanol group or a hydrolysis nature silyl radical, a reactant silyl radical causes a condensation reaction with hygroscopic moisture, a curing agent, etc., and can promote macromolecule

quantification of a polyoxyalkylene series polymer.

[0020] A polyoxyalkylene series polymer is a polyoxyalkylene series polymer which has the functional group which can introduce reactant silyl radicals, such as a thing of the hydroxyl-group end which monoepoxide, such as alkylene oxide, etc. is made to react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of the above-mentioned catalyst, and is manufactured. Especially a functional group has a desirable hydroxyl group, as for the number of functional groups of the polyoxyalkylene series polymer which has a functional group, two or more are desirable, and 2 or 3 are especially desirable.

[0021] Especially desirable polyoxyalkylene series polymers are polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol. Moreover, when using for the approach of following (I), the polyoxyalkylene series polymer of olefin ends, such as allyl compound end polyoxypropylene mono-ol, can also be used.

[0022] As a reactant silyl radical, the silyl radical expressed with a general formula (2) is good.

- SiXa R13-a ... (2)

Inside R1 of a formula It is a univalent hydrocarbon group (20 or less carbon number) or a univalent halogenated hydrocarbon radical (20 or less carbon number), and they are a with a carbon number of six or less alkyl group and a fluoro alkyl group preferably. They are low-grade alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, especially preferably.

[0023] X is a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine, for example, has a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, an amide group, the amino group, aminoxy, a KETOKISHI mate radical, etc. As for the carbon number of the hydrolysis nature machine which has a carbon atom among these, six or less are desirable, and four especially or less are desirable. Desirable hydrolysis nature machines are a with a carbon number of four or less lower alkoxy group, especially a methoxy group and an ethoxy radical. a is 1, 2, or 3 and it is desirable that it is especially 2 or 3.

[0024] As for the reactant silyl radical shown by the general formula (2), it is desirable to average in [ silyl radical content polyoxyalkylene series polymer all ] an end group, and to contain 70% or more preferably 50% or more. Although especially the approach of the installation to the polyoxyalkylene series polymer of the reactant silyl radical shown by the general formula (2) is not limited, it can be introduced, for example by the following approaches.

[0025] (I) Approach to which the hydrosilyl compound expressed with the end partial saturation radical and general formula (3) of a polyoxyalkylene series polymer is made to react.

HSiXa R13-a ... (3)

(The inside R1 of a formula, X, and a are the same as the above)

[0026] The compound which has a partial saturation radical and a functional group is made to react to the end hydroxyl group of a polyoxyalkylene series polymer as an approach of introducing an olefin radical here, and in case the polymerization of the approach of combining by ether linkage, the ester bond, the urethane bond, carbonate association, etc. or the alkylene oxide is carried out, the approach of introducing an olefin radical into a side chain etc. is mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin radical content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0027] (II) Approach to which the compound expressed with a polyoxyalkylene series polymer end hydroxyl group and a general formula (4) is made to react.

R13-a-SiXa-R2-NCO ... (4)

(The inside R1 of a formula, X, and a are the same as the above.) R2 Divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-17.

[0028] The following compound can show as an organosilicon compound expressed with a general formula (4).

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) 3Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NCO(CH<sub>3</sub>O)3Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NCO(CH<sub>3</sub>) (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NCO(CH<sub>3</sub>O) 3 Si-NCO(CH<sub>3</sub>O) 2Si<sub>2</sub> (NCO) [0029] (III) How to make W sets of a silicon compound expressed with a

general formula (5) react to this isocyanate radical after making the poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to the end of a polyoxyalkylene series polymer and considering as an isocyanate radical end.

## R13-a-SiXa-R2 W ... (5)

(The inside R1 of a formula, R2 and X, and a are the same as the above.) W is the active hydrogen content radical chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0030] (IV) Approach to which introduce an olefin radical into the end of a polyoxyalkylene series polymer, and the olefin radical and the sulfhydryl group of a silicon compound expressed with the general formula (5) whose W is a sulfhydryl group are made to react.

[0031] As for the molecular weight of the silyl radical content polyoxyalkylene series polymer in this invention, 500-50000 are desirable, and 3000-30000 are more preferably desirable.

[0032] The hardening accelerator catalyst which promotes hardening in the hardening reaction of the reactant silyl radical of this invention may be used. As a curing catalyst, the metal salt, the amine salt like dibutyl amine-2-ethylhexoate, other acid catalysts, and basic catalyst of the carboxylic acid like an alkyl titanate, an organic silicon titanate, bismuth tris-2-ethylhexoate, tin octylate, and dibutyltin dilaurate can be used.

[0033] As long as it is still more nearly required for the constituent of this invention, a reinforcing agent, a bulking agent, a thixotropy agent, etc. may be included. If it considers as a reinforcing agent and organic pigments, such as inorganic pigments, such as ferrous oxide, chromic oxide, and titanium oxide, and a copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, make [ carbon black etc. / a calcium carbonate, talc, clay, a silica etc. ] it a pigment with a thixotropy agent as a bulking agent, an organic-acid processing calcium carbonate, hydrogenation castor oil, calcium stearate, zinc stearate, fatty-acid AMAIDO, an impalpable powder silica, etc. are mentioned.

[0034] Although the hardenability constituent of this invention can be used for a sealing agent, a waterproofing agent, adhesives, a coating agent, etc., it is suitable for the application as which the adhesive property to the sufficient reinforcement and the adherend of especially the hardened material itself is required.

[0035]

[Example] Although an example and the example of a comparison are used for below and this invention is explained to it, it is not limited to these.

[0036] [Raw-material] polyoxyalkylene-series polymer A: The polymerization of propylene oxide was performed using the zinc hexa cyano cobaltate catalyst by having made the diethylene glycol into the initiator, and polyoxypropylene diol was obtained. The allyl chloride was added to this and the hydroxyl group of both ends was changed into the allyl group. Subsequently, methyl dimethoxysilane was made to react to the obtained end allyl group content polyoxyalkylene compound under existence of a platinum catalyst, the allyl group was changed into the methyl dimethoxy silyl propyl group, and average molecular weight obtained the polyoxyalkylene series polymer A of 17000.

[0037] The average molecular weight 1500 and Mw/Mn which added propylene oxide and were obtained with the zinc hexa cyano cobaltate catalyst by making a plasticizer B:n-butanol into an initiator are the polyether mono-ol of 1.17.

[0038] Plasticizer C: The average molecular weight 3000 and Mw/Mn which added propylene oxide and were obtained with the zinc hexa cyano cobaltate catalyst by making allyl alcohol into an initiator are the polyether mono-ol of 1.28.

[0039] The average molecular weight 3500 and Mw/Mn which added propylene oxide and were obtained with the KOH catalyst by making a plasticizer D:n-butanol into an initiator are the polyether mono-ol of 1.8.

[0040] The molecular weight 300 and Mw/Mn which added propylene oxide and were obtained with the KOH catalyst by making a plasticizer E:n-butanol into an initiator are the polyether mono-ol of 1.50.

[0041] The average molecular weight 6000 and Mw/Mn which added propylene oxide and were obtained with the zinc hexa cyano cobaltate catalyst by making a plasticizer F:n-butanol into an initiator are the polyether mono-ol of 1.35.

[0042] The hardenability constituent was manufactured by combination of examples 1-2 and the [examples 1-3 of comparison] table 1, and the resistance to contamination of the workability, a

thioxotropy, hardening delay, and the hardened material that is made to carry out hardening care of health at 30 more degrees C for 14 days for 14 days, and is obtained at 20 degrees C was investigated. Cernuous [ based on MIL-S-7502B ] estimated the thioxotropy. Hardening delay compared the tuck free time of the constituent of 30 days after at the first stage and 50 degrees C, and evaluated it by Ox. After resistance to contamination exposed the hardened material to the outdoors for one month, viewing estimated it. An evaluation result is shown in Table 2.

[0043]

[Table 1]

ポリオキシアルキレン系重合体A	100 部
可塑剤	50 部
炭酸カルシウム	100 部
安定剤	0.5部
揺変剤	2 部
ジブチルチンジラウレート	1 部
ビニルトリエトキシシラン	1 部

[0044]

[Table 2]

	可塑剤	耐汚染性	作業性	揺変性	硬化遅延
実施例 1	可塑剤B	○	○	○	○
" 2	可塑剤C	○	○	○	○
比較例 1	可塑剤D	×	○	○	×
" 2	可塑剤E	×	○	○	×
" 3	可塑剤F	○	×	×	○

[0045]

[Effect of the Invention] It has the resistance to contamination which was excellent, without closing the hydroxyl group of an end by having specific molecular weight and using the small polyether mono-ol of Mw/Mn as a plasticizer as shown above, and it became clear by this invention that the hardenability constituent hardening delay excelled [ constituent ] in workability and a thioxotropy few can be offered cheaply.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339490

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q E	9167-4 J		
	L Q C	9167-4 J		
C 0 8 K 5/56				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-172011	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)6月5日	(72)発明者	樋口 俊彦 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	山本 博嗣 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	小沢 茂幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 硬化性の組成物

(57)【要約】

【構成】1価開始剤に亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒の存在下プロピレンオキシドを付加して得られた平均分子量1500~3000、Mw/Mnが1.5以下のポリエーテルモノオール50重量部、両末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量が17000のポリオキシプロピレン系重合体100重量部、及び添加剤を配合し硬化性組成物を製造した。

【効果】作業性、耐汚染性、揺変性に優れ、硬化遅延が少ない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に少なくとも1個の反応性シリル基を含有するシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体とその100重量部に対し、可塑剤として分子量が1000以上4000未満であり、かつ重量平均分子量/数平均分子量（以下、 $M_w/M_n$ とする）が1.5以下であるポリエーテルモノオールを1～150重量部含有することを特徴とする、硬化性の組成物。

【請求項2】ポリエーテルモノオールが複合金属シアン化物錯体を触媒として1価活性水素含有化合物に炭素数3以上のモノエボキサイドを反応させることによって得られる化合物である、請求項1の硬化性の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は改質された硬化性組成物に関するものであり、特に優れた耐汚染性を有しかつ作業性、揺変性に優れ硬化遅延の少ない硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物、密封組成物などの用途に用いられているが、一般的には可塑剤と併用される場合が多い。

【0003】しかしながら、通常用いられているジオクチルフタレート（DOP）のような低分子可塑剤を使用した場合には、可塑剤の表面への移行が避けられず、硬化物表面や塗料表面に汚染が発生するという問題がある。これらの欠点を改良するために、高分子可塑剤としてポリエーテル化合物を使用する方法が提案されている（特開平1-279958号公報参照）。

【0004】ポリエーテル化合物は優れた耐汚染性を有しシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体との相溶性にも優れ可塑化効率も高いが、末端の水酸基がシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体中の反応性シリル基と反応する可能性があるために、組成によっては増粘や硬化遅延等の問題を生じ実用上問題がある。これは硬化触媒が共存する1液組成物において特に著しい。

【0005】これらの問題を解決するために末端の水酸基をエーテル結合、ウレタン結合、エステル結合、カーボネート結合等に変換することも可能であるが、この場合には工程上複雑となり実用上また経済上問題がある。また官能基によっては、触媒存在下の反応性シリル基との反応性が水酸基よりも高くなる場合もあり好ましくない。この傾向は、脂肪族エステル結合において著しい。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究した結果、特定の分子量を有しかつ $M_w/M_n$ の小さなポリエーテルモノオールを可塑剤として用いることにより、末端の水酸基を封止することなく優れた耐汚染性を

有し、硬化遅延が少なく作業性、揺変性に優れた硬化性組成物を安価に提供しうることを見だし本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は分子内に少なくとも1個の反応性シリル基を含有するシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体とその100重量部に対し、可塑剤として分子量が1000以上4000未満であり、かつ重量平均分子量/数平均分子量（以下、 $M_w/M_n$ とする）が1.5以下であるポリエーテルモノオールを1～150重量部含有することを特徴とする、硬化性組成物である。

【0008】本発明において、可塑剤として用いるポリエーテルモノオールの分子量は1000以上4000未満の範囲にあり、かつ $M_w/M_n$ が1.5以下である。このようなポリエーテルモノオールを用いることによってはじめに優れた耐汚染性を有し、硬化遅延が少なく作業性、揺変性に優れた硬化性組成物を安価に得ることが可能となる。

【0009】分子量が1000未満の場合には、耐汚染性が充分ではなく硬化遅延も著しくなる。分子量が4000以上の場合には揺変性が充分でなくまた粘度が高くなり作業性が悪くなる。

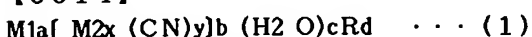
【0010】また $M_w/M_n$ が1.5を超える場合には低分子量成分の含量が多くなるために耐汚染性が低下するとともに、硬化遅延も大きくなる。この原因は明らかではないが低分子量成分の末端水酸基とポリオキシアルキレン系重合体中の反応性シリル基との反応性が高いためであろうと思われる。

【0011】本発明で用いられるポリエーテルモノオールは、塩化鉄、ジアルキル亜鉛、複合金属シアン化物錯体などのアルカリ触媒以外の金属化合物や、アルカリ金属等のボルフィリン錯体をモノエボキサイド開環重合用触媒として用いて、1価活性水素含有化合物の存在下、炭素数3以上のモノエボキサイドの開環重合を行うことによって得られる。

【0012】モノエボキサイド開環重合用触媒としては特に複合金属シアン化物錯体が好ましい。複合金属シアン化物錯体は不飽和モノオールの生成が極めて少なく、また特に高分子量のポリオキシアルキレン化合物を製造するための触媒として優れている。この触媒は公知であり、例えば下記の米国特許明細書に記載されている。3278457、3278458、3278459、3427256、3427334、3427335、3829505、3941849。

【0013】複合金属シアン化物錯体は前記公知例に示されているように下記一般式（1）の構造を有すると考えられる。

## 【0014】



ただし、M1はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co

3

(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)などであり、M2はFe(I)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、x及びyは金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、c及びdは金属への配位数により変わる正の数である。

【0015】本発明で用いられる炭素数3以上のモノエポキシサイドとしては、プロピレンオキシサイド、1, 2-ブチレンオキシサイド、2, 3-ブチレンオキシサイド、エピクロロヒドリンなどの脂肪族アルキレンオキシサイド、スチレンオキシサイドのような芳香族アルキレンオキシサイドなどを挙げることができるが、脂肪族アルキレンオキシサイドが好ましく、特にプロピレンオキシサイドが好ましい。また、これと共に少量のエチレンオキシサイドを用いることもできる。

【0016】本発明でイニシエーターとして用いる1価活性水素含有化合物としては1価アルコール、1価フェノール、1価カルボン酸、不飽和アルコール、不飽和フェノール、不飽和カルボン酸などの不飽和基含有1価活性水素含有化合物などが用いうる。

【0017】本発明における分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を含有するシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体は、1分子中1個以上の反応性シリル基を有し、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン系重合体鎖からなる重合体である。

【0018】例えば特開平3-43449号公報、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている重合体であり、主鎖骨格が本質的にポリオキシアルキレン系重合体からなるものが好ましい。このような重合体の製法は、上記の文献中に例示されている。

【0019】反応性シリル基とは、シラノール基や加水分解性シリル基のごとく、湿分や硬化剤などにより縮合反応をおこしポリオキシアルキレン系重合体の高分子量を促進しうるものである。

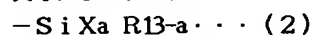
【0020】ポリオキシアルキレン系重合体は、上記触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシサイドなどのモノエポキシサイドなどを反応させて製造する水酸基末端のものなど反応性シリル基を導入しうる官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体である。官能基は特に水酸基が好ましく、官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0021】特に好ましいポリオキシアルキレン系重合

4

体はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(I)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン系重合体も使用できる。

【0022】反応性シリル基としては、一般式(2)で表されるシリル基がよい。

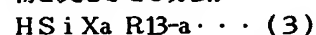


式中R1は1価の炭化水素基(炭素数20以下)あるいはハロゲン化炭化水素基(炭素数20以下)であり、好ましくは炭素数6以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基である。

【0023】Xは水酸基または加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメート基などがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基である。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0024】一般式(2)で示される反応性シリル基はシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。一般式(2)で示される反応性シリル基のポリオキシアルキレン系重合体への導入の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

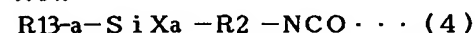
【0025】(I)ポリオキシアルキレン系重合体の末端不飽和基と一般式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式中R1、X、aは前記に同じ)

【0026】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン系重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシサイドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0027】(II)ポリオキシアルキレン系重合体末端水酸基と一般式(4)で表される化合物を反応させる方法。



(式中R1、X、aは前記に同じ。R2は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0028】一般式(4)で表される有機珪素化合物としては下記の化合物が示しうる。

5

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NOO}$   
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NOO}$   
 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NOO}$   
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{NOO}$   
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{NOO})_2$

【0029】(III)ポリオキシアルキレン系重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(5)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

$\text{R13-a-SiXa-R2W} \cdots (5)$

(式中R1、R2、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基及びアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0030】(IV)ポリオキシアルキレン系重合体の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(5)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0031】本発明におけるシリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の分子量は500~50000が好ましく、より好ましくは3000~30000が好ましい。

【0032】本発明の反応性シリル基の硬化反応にあたっては硬化を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。硬化触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩、ビスマストリス-2-エチルヘキソエート、オクチル酸錫及びジブチルチンジラウレートのごときカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートのごときアミン塩、ならびに他の酸性触媒及び塩基性触媒を使用しうる。

【0033】本発明の組成物には更に必要であれば、補強剤、充填剤、撹拌剤などを含ませてもよい。補強剤としてはカーボンブラックなどが、充填剤としては炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカなどが、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料及びフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が、撹拌剤としては有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、脂肪酸アミド、微粉末シリカなどが挙げられる。

【0034】本発明の硬化性組成物は、シーリング剤、防水剤、接着剤、コーティング剤などに使用しうるが、特に硬化物自体の十分な強度と被着体への接着性が要求される用途に好適である。

【0035】

【実施例】以下に実施例及び比較例を用いて本発明を説明するがこれらに限定されることはない。

【0036】[原料]ポリオキシアルキレン系重合体A: ジエチレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキサイドの重合を行い、ポリオキシプロピレングリコールを得た。こ

6

れにアリクロライドを加えて両末端の水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシアルキレン化合物にメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換し、平均分子量が17000のポリオキシアルキレン系重合体Aを得た。

【0037】可塑剤B: n-ブタノールを開始剤として亜鉛ヘキサアノコバルテート触媒にて、プロピレンオキサイドを付加して得られた平均分子量1500、 $M_w/M_n$ が1.17のポリエーテルモノオール。

【0038】可塑剤C: アリルアルコールを開始剤として亜鉛ヘキサアノコバルテート触媒にて、プロピレンオキサイドを付加して得られた平均分子量3000、 $M_w/M_n$ が1.28のポリエーテルモノオール。

【0039】可塑剤D: n-ブタノールを開始剤としてKOH触媒にて、プロピレンオキサイドを付加して得られた平均分子量3500、 $M_w/M_n$ が1.8のポリエーテルモノオール。

【0040】可塑剤E: n-ブタノールを開始剤としてKOH触媒にて、プロピレンオキサイドを付加して得られた分子量300、 $M_w/M_n$ が1.50のポリエーテルモノオール。

【0041】可塑剤F: n-ブタノールを開始剤として亜鉛ヘキサアノコバルテート触媒にて、プロピレンオキサイドを付加して得られた平均分子量6000、 $M_w/M_n$ が1.35のポリエーテルモノオール。

【0042】[実施例1~2及び比較例1~3]表1の配合により硬化性組成物を製造し、その作業性、撹拌性、硬化遅延ならびに、20℃で14日さらに30℃で14日硬化養生させて得られる硬化物の耐汚染性を調べた。撹拌性はMIL-S-7502Bに基づく垂下性によって評価した。硬化遅延は初期ならびに50℃で30日後の組成物のタックフリータイムを比較し○×にて評価した。耐汚染性は硬化物を屋外に1カ月曝露した後、目視により評価した。評価結果は表2に示す。

【0043】

【表1】

ポリオキシアルキレン系重合体A	100 部
可塑剤	50 部
炭酸カルシウム	100 部
安定剤	0.5部
撹拌剤	2 部
ジブチルチンジラウレート	1 部
ビニルトリエトキシシラン	1 部

【0044】

【表2】

	可塑剤	耐汚染性	作業性	揺変性	硬化遅延
実施例1	可塑剤B	○	○	○	○
2	可塑剤C	○	○	○	○
比較例1	可塑剤D	×	○	○	×
2	可塑剤E	×	○	○	×
3	可塑剤F	○	×	×	○

## 【0045】

【発明の効果】以上示したように、特定の分子量を有しかつMw/Mnの小さなポリエーテルモノオールを可塑剤として用いることにより、末端の水酸基を封止すること\*

\*となく優れた耐汚染性を有し、硬化遅延が少なく作業性、揺変性に優れた硬化性組成物を安価に提供しうることが本発明によって明らかになった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年9月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

$M^1_a [M^2_x (CN)_y]_b (H_2O)_c R_d \cdots (1)$   
ただし、 $M^1$  はZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)などであり、 $M^2$  はFe(I)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、x及びyは金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、c及びdは金属への配位数により変わる正の数である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】反応性シリル基としては、一般式(2)で表されるシリル基がよい。

$-SiX_a R^{13-a} \cdots (2)$

式中 $R^1$  は1価の炭化水素基(炭素数20以下)あるいはハロゲン化炭化水素基(炭素数20以下)であり、好ましくは炭素数6以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】(I)ポリオキシアルキレン系重合体の末端不飽和基と一般式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

$HSiX_a R^{13-a} \cdots (3)$

(式中 $R^1$ 、X、aは前記に同じ)

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】(II)ポリオキシアルキレン系重合体末端水酸基と一般式(4)で表される化合物を反応させる方法。

$R^{13-a}-SiX_a-R^2-NCO \cdots (4)$

(式中 $R^1$ 、X、aは前記に同じ。 $R^2$ は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】一般式(4)で表される有機珪素化合物としては下記の化合物が示しうる。

$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-NCO$

$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NCO$

$(CH_3)(CH_3O)_2Si-(CH_2)_3-NCO$

$(CH_3O)_3Si-NCO$

$(CH_3O)_2Si(NCO)_2$

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

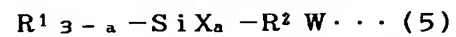
【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】(III) ポリオキシアルキレン系重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした

後、該イソシアネート基に一般式(5)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ は前記に同じ。 $W$ は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基及びアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)